

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-167764

(43)Date of publication of application : 24.06.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

H01L 21/316

H01L 21/768

(21)Application number : 08-095159

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 17.04.1996

(72)Inventor : MATSUZAWA NOBUYUKI  
HASEGAWA TOSHIKI

(30)Priority

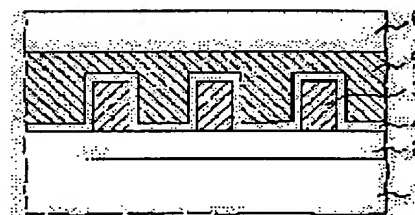
Priority number : 07261866 Priority date : 09.10.1995 Priority country : JP

## (54) FORMING METHOD OF INSULATING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable insulating film to be stabilized for a long term without causing a void by laminating insulating films made of an organic material on the surface of silicon oxide films after feeding silane coupling agent.

SOLUTION: Firstly, the first silicon oxide film 2 is formed on a silicon substrate 1 and after the formation of a wiring pattern 3, the second silicon oxide film 4 is formed. Next, a wafer is spin coated with carbon tetrachloride melted with one wt.% of silane coupling agent. Thus, silane coupling agent is chemically coupled with hydroxyl group on the silicon oxide film surface. Next, an organic insulating film 5 made of amorphous teflon is formed. Later, the third silicon oxide film 6 is formed. In such a constitution, the laminated layer films made of the second silicon oxide film 4, the organic insulating film 5 and the third silicon oxide film 6 are formed into an interlayer insulating film at low dielectric constant due to the existence of the organic insulating film 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-05140

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 11.03.2004

[Date of extinction of right]

3/3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-167764

(43) 公開日 平成9年 (1997) 6月24日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号   | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|----------------------------|--------|--------|----------------|--------|
| H 0 1 L                    | 21/312 |        | H 0 1 L 21/312 | N      |
|                            | 21/316 |        | 21/316         | P      |
|                            | 21/768 |        | 21/90          | P      |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

|              |                   |          |   |
|--------------|-------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平8-95159        | (71) 出願人 | 000002185<br>ソニー株式会社<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 |
| (22) 出願日     | 平成8年 (1996) 4月17日 | (72) 発明者 | 松澤 伸行<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-261866       | (72) 発明者 | 長谷川 利昭<br>東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内      |
| (32) 優先日     | 平7 (1995) 10月9日   | (74) 代理人 | 弁理士 小池 晃 (外2名)                            |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)          |          |   |

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化シリコン膜上に有機材料よりなる絶縁膜 (有機絶縁膜) をボイドを生じさせることなく、長期に亘って安定に接着可能とする絶縁膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 酸化シリコン膜上に有機絶縁膜を形成するに先んじて、酸化シリコン膜の表面を水酸基化し、該酸化シリコン膜の表面にシランカップリング剤を塗布する。有機絶縁膜としてフッ素系樹脂を用いる場合には、シランカップリング剤としてフッ素原子を含有する化合物を用いるとよい。

|                   |
|-------------------|
| FP04-0176-00WO-TD |
| 04.9.14           |
| SEARCH REPORT     |

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化シリコン膜の表面にシランカップリング剤を保持させた後、有機材料よりなる絶縁膜を積層することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 酸化シリコン膜の表面を水酸化化した後、有機材料よりなる絶縁膜を積層することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記シランカップリング剤を保持させる前に、前記酸化シリコン膜の表面を水酸化しておくこと  

$$\text{Si}(\text{OH})_w(\text{X})_x(\text{OR})_y\text{R}'_z$$

(但し、w、x、y、zは整数であり、 $0 \leq w \leq 3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 3$ )

$w+x+y \geq 1$ 、 $w+x+y+z=4$ を満たす。

また、Xはハロゲン、ORはアルコキシ基を示す。

R'はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、アミノアルキル基およびこれらの誘導体より選ばれたいずれか1種を示し、 $z \geq 2$ のときは、これらの任意の組み合わせとする。)

【請求項6】 前記化1におけるR'の少なくとももいずれかがフッ素原子を含有し、且つ、前記有機材料がフッ素原子を含有する化合物よりなることを特徴とする請求項5記載の絶縁膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化シリコン膜上に有機材料よりなる絶縁膜を積層する絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置の製造プロセスにおいては、従来より、所定の材料膜のパターニング用やイオン注入用のレジスト・マスクとして有機材料膜が使用されてきた。

【0003】 また、近年では、半導体デバイスの微細化に伴って顕在化してきた配線容量を低減するため、層間絶縁膜の低誘電率化が求められており、無機材料膜では得ることが困難な低い誘電率を達成可能な材料膜として、有機材料膜が注目されている。

【0004】 層間絶縁膜として従来より用いられてきた $\text{SiO}_2$ 膜の比誘電率が3.9であり、 $\text{SiOF}$ 膜の比誘電率が3.7~3.2であるのに対し、ポリイミド系樹脂膜の比誘電率は3.5~3.0、フッ素系樹脂膜の比誘電率は2.5~1.9と非常に低い。このため、デザイン・ルールが $0.18 \mu\text{m}$ 以下の半導体デバイスにおいては、このような有機材料膜よりなる層間絶縁膜を用いることが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、有機材料膜をレジスト・マスクとして用いる場合には、この有機材料膜は、半導体デバイスの完成時には除去されているものであるため、下地となる材料膜との接着性に長期的な

2

とを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 前記シランカップリング剤を保持させた後に、加熱を行うことを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 前記シランカップリング剤として、化1に示される化合物を用いることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

【化1】

信頼性が求められることはなかった。しかしながら、有機材料膜を層間絶縁膜として用いる場合には、この有機材料膜が半導体デバイスの完成時においても残存することとなるため、下地となる材料膜に長期に亘って安定に接着していることが必要となる。有機材料膜と下地となる材料膜との接着性が不十分であると、これに起因して、半導体デバイスに欠陥が生じやすくなるからである。

【0006】 特に、フッ素系樹脂よりなる絶縁膜を酸化シリコン膜上に形成する場合には、両者の接着性が不十分となる。また、下地となる酸化シリコン膜が微細な凹凸を有する場合には、このフッ素系樹脂よりなる絶縁膜によって、凹部内を十分に埋め込むことも困難となる。

【0007】 図2に、シリコン基板101上の第1の酸化シリコン膜102の上に形成された配線パターン103を被覆するごとく層間絶縁膜を形成するため、第2の酸化シリコン膜104、フッ素系樹脂よりなる有機絶縁膜105、第3の酸化シリコン膜106を積層したウェハを示す。フッ素系樹脂よりなる有機絶縁膜105を形成するには、第2の酸化シリコン膜104を成膜した後、フッ素系樹脂を溶媒に溶解させた塗料を塗布し、ガラス転移温度以上の温度域における熱処理によって溶媒を除去すればよい。しかしながら、実際に形成された有機絶縁膜105は、配線パターン103間にボイド107を有するものとなってしまう。これは、フッ素系樹脂はガラス転移温度以上での熱膨張率が非常に大きいものであるため、溶媒除去のための熱処理時に大きな体積変化を起こしてしまうからである。

【0008】 かかる従来の実情を鑑みて、本発明においては、酸化シリコン膜上にボイドを生じることなく、長期に亘って安定に存在させることができるように有機材料よりなる絶縁膜を形成する絶縁膜の形成方法を提供す

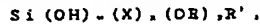
ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る絶縁膜の形成方法は、上述の目的を達成するものであり、酸化シリコン膜の表面にシランカップリング剤を保持させた後、有機材料よりなる絶縁膜（以下、有機絶縁膜と称す。）を積層するものである。

【0010】また、酸化シリコン膜の表面を水酸化した後、有機絶縁膜を積層することによっても、上述の目的を達成できる。

【0011】さらに、酸化シリコン膜の表面を水酸化してからシランカップリング剤を保持させることによ



（但し、 $w, x, y, z$ は整数であり、 $0 \leq w \leq 3, 0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 3$

$w+x+y \geq 1, w+x+y+z=4$ を満たす。

また、 $X$ はハロゲン、 $\text{OR}$ はアルコキシ基を示す。

$\text{R}'$ はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、アミノアルキル基およびこれらの誘導体

より選ばれたいずれか1種を示し、 $z \geq 2$ のときは、これらの任意の組合わせとする。）

【0014】この化2に示される化合物において、 $\text{OH}$ にて示される水酸基、 $\text{OR}$ にて示されるアルコキシ基、 $X$ にて示されるハロゲンは、酸化シリコン膜表面の水酸基（ $-\text{OH}$ ）と反応して、酸化シリコン膜とシランカップリング剤とを結合させる役割を担う。このため、 $\text{Si}$ 原子が有する4つの結合手のうち、少なくとも1つは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲンのいずれかである（即ち、化2中、 $w+x+y \geq 1$ である）ことが好ましい。なお、共通の $\text{Si}$ 原子に水酸基、アルコキシ基、ハロゲンのうち2種類以上が結合していてもよい。

【0015】一方、 $\text{R}'$ にて示されるアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、アミノアルキル基およびこれらの誘導体は、後に形成される有機絶縁膜との吸着を担う。このため、 $\text{Si}$ 原子が有する4つの結合手のうち、少なくとも1つは、これらの置換基と結合している（即ち、化2中、 $z \geq 1$ である）ことが好ましい。なお、共通の $\text{Si}$ 原子に $\text{R}'$ が2つ以上結合している場合（即ち、化2中、 $z \geq 2$ である場合）、 $\text{R}'$ 同士は、同一の構造を有する置換基であっても、それぞれ異なる構造を有する置換基であってもよい。

【0016】また、有機絶縁膜を形成するための有機材料としては、特に限定されないが、フッ素原子を含む化合物（以下、フッ素系樹脂と称す。）は、比誘電率が非常に低いのみならず、配線材料として $\text{Cu}$ を用いた場合に、この $\text{Cu}$ の拡散を抑制することができることから、層間絶縁膜としての適用が期待されている。

【0017】このフッ素系樹脂よりなる有機絶縁膜を形成するに際しては、シランカップリング剤としてフッ素原子を含有するものを用いて好適である。即ち、化2

り、水酸基とシランカップリング剤とを反応させれば、酸化シリコン膜と有機絶縁膜との接着性のさらなる向上を図ることができる。この場合、シランカップリング剤を酸化シリコン膜上に保持させた後、必要に応じて加熱して好適である。これにより、シランカップリング剤における官能基と酸化シリコン膜表面の水酸基との反応を促進させることができる。

【0012】ところで、シランカップリング剤としては、化2に示される化合物を用いて好適である。

10 【0013】

【化2】

中、 $X$ にて示されるハロゲンがフッ素原子とされるか、 $\text{R}'$ の少なくとも1つがフッ素原子を含有するものとされて好適である。後者の場合、 $\text{R}'$ が、ハロゲンとしてフッ素原子が導入されたハロゲン化アルキル基であっても、アルケン基やアミノアルキル基、あるいはこれらの誘導体にフッ素原子が導入されたものであってもよい。

【0018】本発明を適用すると、酸化シリコン膜と有機絶縁膜との接着性を高めることができる。また、有機絶縁膜としてフッ素系樹脂膜を形成する場合には、上述のようにフッ素原子を含有するシランカップリング剤を用いることによって、接着性の一層の向上を図ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した具体的な実施の形態について説明する。

【0020】第1の実施の形態

ここでは、平坦に形成された酸化シリコン膜の表面を水酸化し、シランカップリング剤を塗布した後、有機絶縁膜を形成する例について説明する。

【0021】先ず、平坦な基板上に酸化シリコン膜が $0.5 \mu\text{m}$ なる厚さに形成されたウェハを用意し、このウェハをドライエッチング装置内に載置させ、下記の条件にて、酸化シリコン膜表面をプラズマ処理した。

【0022】

## プラズマ処理条件

導入ガス : Ar 流量 200 sccm  
 $H_2$  流量 50 sccm  
 圧力 : 13.3 Pa  
 RF電力 : 200W (13.56 MHz)  
 ウェハ温度 : 室温

これにより、酸化シリコン膜表面のSi-O結合は、水酸化してSi-OHとなった。

【0023】次に、シランカップリング剤として、トリメチルクロロシラン( $CH_3$ )<sub>3</sub>SiClを用い、これを四塩化炭素に1重量%溶解させたものを、上述のウェハにスピンコートし、室温にて約1時間放置した。なお、これにより、トリメチルクロロシランが酸化シリコン膜表面の水酸基と化学結合した。

【0024】その後、このウェハを四塩化炭素にて洗浄して、過剰な未反応のトリメチルクロロシランを除去した。これにより、酸化シリコン膜の表面改質がなされたウェハを得た。

【0025】そして、上述のようにして表面改質が行われた酸化シリコン膜上に、ポリサイエンス社製の分子量100000のポリメチルメタクリレートよりなる有機絶縁膜を約1 $\mu$ mなる厚さに形成した。なお、この有機絶縁膜を形成するには、上記ポリメチルメタクリレートの2重量%クロロホルム溶液を調製し、これを上述の酸化シリコン膜上にスピンコート法によって塗布し、その後、膜中の溶媒を十分に除去するため、真空乾燥器を用いて、50℃で3時間乾燥させた。

【0026】本実施の形態においては、酸化シリコン膜上にシランカップリング剤を介して有機絶縁膜が形成されているため、酸化シリコン膜と有機絶縁膜との接着性が大きくなっている。

## 【0027】第2の実施の形態

ここでは、配線パターンを被覆するごとく薄く形成された酸化シリコン膜の表面に有機絶縁膜を形成する例について図1を用いて説明する。

【0028】まず、シリコン基板1上に第1の酸化シリコン膜2を成膜し、さらに配線パターン3を形成した後、第2の酸化シリコン膜4を成膜した。なお、第1の酸化シリコン膜2は、 $SiH_4$ ガスおよび $O_2$ ガスを用いたプラズマCVD法にて、膜厚500nmに成膜されたものである。また、配線パターン3は、スパッタ法にてAl-Si膜を成膜し、フォトリソグラフィおよびエッチングにより所定パターンに形成されたものである。さらに、第2の酸化シリコン膜4は、 $SiH_4$ ガスおよび $O_2$ ガスを用いたプラズマCVD法にて、膜厚100nmに成膜されたものである。但し、これは、配線パターン3の上部に成膜された部分における膜厚であり、配線パターン3間の狭いトレンチ内には、これよりも薄い膜厚となっている。

【0029】次に、下記の条件にて、第2の酸化シリコ

ン膜4表面をプラズマ処理した。

## 【0030】プラズマ処理条件

導入ガス :  $N_2O$  流量 200 sccm  
 圧力 : 13.3 Pa  
 RF電力 : 300W (13.56 MHz)  
 ウェハ温度 : 室温

これにより、第2の酸化シリコン膜4表面のSi-O結合は、水酸化してSi-OHとなった。

【0031】次に、シランカップリング剤として、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン( $CF_3$ )<sub>3</sub>( $CF_2$ )<sub>3</sub>( $CH_2$ )<sub>3</sub>SiClを用い、これを四塩化炭素に1重量%溶解させたものを、上述のウェハにスピンコートし、室温にて約1時間放置した。なお、これにより、上述のシランカップリング剤が酸化シリコン膜表面の水酸基と化学結合した。

【0032】その後、このウェハを四塩化炭素にて洗浄し、過剰な未反応のシランカップリング剤を除去した。

【0033】そして、上述のようにして表面改質が行われた第2の酸化シリコン膜4上に、アモルファステフロン(デュボン社製、商品名:テフロンAF)よりなる有機絶縁膜5を約1 $\mu$ mなる厚さに形成した。なお、この有機絶縁膜5を形成するには、フルオロカーボン系溶媒(3M社製、商品名:フロリナート)に溶解させて粘度が30cP程度の塗料を調製し、この塗料を回転数3000rpmにてスピンコートを行うことによって第2の酸化シリコン膜4上に塗布した。なお、塗布後、雰囲気ガス:窒素ガス、温度:100℃、圧力:大気圧なる条件にて2分間ベーキングし、続いて、雰囲気ガス:窒素ガス、温度:260℃なる条件にてアニール処理を行った。

【0034】その後、 $SiH_4$ ガスおよび $O_2$ ガスを用いたプラズマCVD法にて、膜厚500nmの第3の酸化シリコン膜6を形成した。

【0035】これにより、配線パターン3が第2の酸化シリコン膜4、有機絶縁膜5、第3の酸化シリコン膜6によって被覆された。これら酸化シリコン膜4、有機絶縁膜5、第3の酸化シリコン膜6よりなる積層膜は、有機絶縁膜5の存在により非常に誘電率が低い層間絶縁膜となる。また、有機絶縁膜5がフッ素系樹脂よりなるため、耐熱性にも優れている。

【0036】本実施の形態においても、第2の酸化シリコン膜4上にシランカップリング剤を介して有機絶縁膜5が形成されているため、この有機絶縁膜5がガラス転移温度以上での熱膨張率が非常に大きいフッ素系樹脂よりなるにも関わらず、第2の酸化シリコン膜4に対する接着性が大きくなっている。

【0037】以上、本発明を適用した具体的な実施の形態について説明したが、本発明は上述したものに限定されるものではない。例えば、第1の実施の形態、第2の

実施の形態とも、酸化シリコン膜の表面の水酸化、シランカップリング剤の塗布の両方を行ったが、酸化シリコン膜の表面の水酸化、シランカップリング剤の塗布のうちいずれか一方のみを行ってもよい。

【0038】また、上述の実施の形態においては、酸化シリコン膜表面を水酸化するために、 $Ar + H_2$  プラズマ、 $N_2 O$  プラズマを照射したが、これに代わって、フッ酸による処理や水蒸気暴露を行ってもよい。フッ酸による処理を行うならば、酸化シリコン膜が形成されたウェハを1モル%のフッ酸溶液に10秒程浸し、純水にて約10分間洗浄すればよい。また、水蒸気暴露を行うならば、酸化シリコン膜が形成されたウェハを常温、圧力6700Pa程度なる環境下で水蒸気に曝せばよい。

【0039】また、上述の実施の形態においては、シラ

$Si(OH)_x(X)_y(OR)_zR'$ 、

(但し、 $w, x, y, z$  は整数であり、 $0 \leq w \leq 3, 0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 3$

$w+x+y \geq 1, w+x+y+z=4$  を満たす。

また、 $X$  はハロゲン、 $OR$  はアルコキシ基を示す。

$R'$  はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、アミノアルキル基およびこれらの誘導体より選ばれたいずれか1種を示し、 $z \geq 2$  のときは、これらの位置の組合わせとする。)

【0042】具体的には、トリメチルクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\beta$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が知られている。

【0043】なお、有機絶縁膜を形成するための有機材料としてフッ素系樹脂を用いる場合には、シランカップリング剤としてフッ素原子を含有するものを用いて好適であり、上述した化3における $R'$ の少なくとも1つがフッ素原子を含有するものとされて好適である。具体的には、ポリフロロアルキルトリクロロシラン： $(CF_3)_3SiCl_3$ 、ポリフロロアルキルトリメトキシシラン： $(CF_3)_3Si(OCH_3)_3$ 、ポリフロロアルキルトリヒドロキシシラン： $(CF_3)_3Si(OH)_3$ 等が挙げられる。但し、ここで $n$ は2以上の整数である。また、3,3,3-トリフロロプロピルトリクロロシラン、メチルー3,3,3-トリフロロプロピルジクロロシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6

ンカップリング剤を酸化シリコン膜上に保持させるために、シランカップリング剤を溶媒に溶解させたものをスピンコート法によって塗布したが、シランカップリング剤の種類、溶媒の種類、シランカップリング剤の濃度は適宜変更可能である。例えば、シランカップリング剤の濃度は、0.01~30重量%、好ましくは、0.2~4重量%の範囲で適宜変更可能である。また、塗布方法もスピンコート法に限られず、ディッピング法であっても、真空蒸着法であってもよい。

【0040】シランカップリング剤の種類としては、上述した実施の形態に示したものに限られず、化3に示されるような化合物であればいずれであってもよい。

【0041】

【化3】

ーノナフロロヘキシルトリクロロシラン、ジメトキシメチルー3,3,3-トリフロロプロピルラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフロロヘキシルメチルジクロロシラン、3-トリフロロアセトキシプロピルトリメトキシシラン等も使用可能である。

【0044】第1の実施の形態においては、このようなシランカップリング剤を塗布後、室温で約1時間放置したが、50~200℃、望ましくは100℃程度に加熱することにより、酸化シリコン膜表面の水酸基とシランカップリング剤との反応を促進させてもよい。

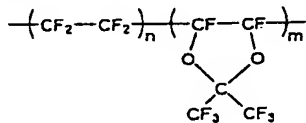
【0045】また、上述の実施の形態においては、有機絶縁膜を形成するに先んじてシランカップリング剤を酸化シリコン膜の表面に供給したが、有機絶縁膜の形成と同時にシランカップリング剤を酸化シリコン膜の表面に供給してもよい。シランカップリング剤を有機絶縁膜の形成と同時に供給する方法としては、有機絶縁膜の材料とシランカップリング剤とを含有する塗料を酸化シリコン膜の表面に塗布する方法、シランカップリング剤と有機絶縁膜の材料とを真空蒸着法によって共蒸着する方法等が挙げられる。このとき、シランカップリング剤と有機絶縁膜の材料との比率(シランカップリング剤/有機材料)は、重量比で、1/1000~1/5とされて好適であり、特に、1/500~1/10とされて好適である。シランカップリング剤の量が少なすぎると、酸化シリコン膜と有機絶縁膜との接着性を向上させる効果が不十分となり、逆に、シランカップリング剤の量が多す

ぎると、有機絶縁膜の膜強度が劣化してしまう。

【0046】さらに、有機絶縁膜を形成するための有機材料も、上述したものに限られず、例えば、ポリイミド系樹脂も使用可能である。ポリイミド系樹脂膜は塗布・熱処理によって形成できる。なお、熱特性を改善する目的で、ポリイミドをシロキサン等で変性させてもよい。また、フッ素系樹脂としても、化4に示されるようなテフロンAF（デュボン社製、商品名）の他、化5に示されるようなサイトップ（旭ガラス社製、商品名）、化6に示されるようなフッ化ポリアリルエーテル等が使用できる。これらの有機材料は、いずれもスピンコート法によって塗布されて好適である。

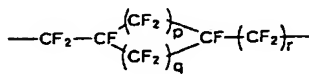
【0047】

【化4】



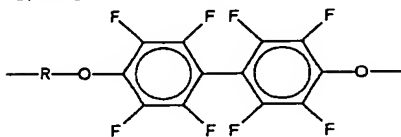
【0048】

【化5】



【0049】

【化6】



|                | 化学式   |
|----------------|---|
| シランカップリング剤 (A) | $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  |
| シランカップリング剤 (B) | $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_2$   |
| シランカップリング剤 (C) | $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$    |
| シランカップリング剤 (D) | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ |
| シランカップリング剤 (E) | $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$   |

【0056】そして、上述のようなシランカップリング剤が塗布された酸化シリコン膜上に、高分子化合物

(a)、高分子化合物(b)、高分子化合物(c)よりなる有機絶縁膜をそれぞれ形成した。

【0057】なお、高分子化合物(a)はポリサイエンス社製の分子量100000のポリメチルメタクリレートであり、高分子化合物(b)はポリサイエンス社製の分子量25000のポリビニルアルコールであり、高

【0050】また、ベンゾシクロブテンやポリパラキシリレン等によって有機絶縁膜を形成してもよく、この場合、CVD法によって成膜することができる。なお、これらの化合物にフッ素が導入されたものも、同じくCVD法によって成膜できる。

【0051】その他、上述の実施の形態においては、酸化シリコン膜の成膜を、 $\text{SiH}_4$ ガスおよび $\text{O}_2$ ガスを用いたプラズマCVD法にて行ったが、テトラエトキシシラン(TEOS)ガスおよび $\text{O}_2$ ガスを用いたプラズマCVD法等によって行ってもよい。

【0052】

【実施例】ここで、本発明の有用性を示すために、第1の実施の形態、第2の実施の形態のようにして形成された有機絶縁膜の接着性について評価した。

【0053】実験1

ここでは、第1の実施の形態にて示したような、平坦な酸化シリコン膜の表面に形成された有機絶縁膜の接着性について評価する。なお、ここでは、シランカップリング剤の種類および有機絶縁膜の材料の種類を種々に異ならせた。

【0054】具体的には、まず、第1の実施の形態にて示したとおり、基板上に酸化シリコン膜が形成されたウェハを用意し、この酸化シリコン膜表面を $\text{Ar}/\text{H}_2$ 混合ガスを用いたプラズマ処理により水酸化した。そして、シランカップリング剤としては、表1に示されるような(A)～(E)を用意し、これを第1の実施の形態にて示したようにして、酸化シリコン膜の表面に塗布した。

【0055】

【表1】

子化合物(c)はデュボン社製、商品名：テフロンAF160なるフッ素系樹脂である。

【0058】そして、高分子化合物(a)よりなる有機絶縁膜は、第1の実施の形態に示したとおりに形成すればよく、高分子化合物(b)よりなる有機絶縁膜は、該高分子化合物(b)の2重量%水溶液を調製し、これを上述の酸化シリコン膜上に、スピンコート法によって塗布することによって形成した。高分子化合物(c)より



なる有機絶縁膜を形成するには、該高分子化合物(c)を2重量%溶媒(3M社製、商品名:フロリナート)に溶解させて、これを上述の酸化シリコン膜上に、スピンコート法によって塗布した。なお、塗布後、膜中の溶媒を十分に除去した。

【0059】以上のようにして、シランカップリング剤(A)~(E)による表面改質が行われたウェハに、高分子化合物(a)~(c)よりなる有機絶縁膜がそれぞれ形成された15種類のサンプルウェハを得た。

【0060】なお、比較のため、シランカップリング剤による表面処理を行わなかった酸化シリコン膜上にも、上述の3種類の有機絶縁膜をそれぞれ形成し、サンプルウェハを得た。

|               | 高分子化合物(a) | 高分子化合物(b) | 高分子化合物(c) |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| シランカップリング剤(A) | 43        | 45        | 67        |
| シランカップリング剤(B) | 52        | 60        | 78        |
| シランカップリング剤(C) | 33        | 26        | 52        |
| シランカップリング剤(D) | 47        | 55        | 38        |
| シランカップリング剤(E) | 48        | 38        | 73        |
| 表面改質なし        | 96        | 99        | 100       |

【0065】表2より、シランカップリング剤を用いずに作製したサンプルウェハについては、有機絶縁膜を構成する高分子化合物が(a)~(c)のいずれであっても、傷部分の有機絶縁膜が殆ど全て剥離してしまうことがわかる。これに対して、シランカップリング剤によって酸化シリコン膜を表面改質したサンプルウェハにおいては、シランカップリング剤(A)~(E)と高分子化合物(a)~(c)のいずれを組合わせたものであっても、有機絶縁膜の剥離が大幅に抑制できることがわかる。即ち、シランカップリング剤によって酸化シリコン膜を表面改質することにより、該酸化シリコン膜と有機絶縁膜との接着性が大幅に改善されることがわかる。

【0066】なお、シランカップリング剤(A)、

(B)、(C)、(E)を用いた場合、高分子化合物

(a)、(b)よりなる有機絶縁膜よりも、高分子化合物(c)よりなる有機絶縁膜の方が剥離しやすいが、シランカップリング剤(D)を用いた場合には、高分子化合物(a)、(b)よりなる有機絶縁膜よりも、高分子化合物(c)よりなる有機絶縁膜の方が剥離しにくくなっている。これより、高分子化合物(c)のようにフッ素系樹脂よりなる有機絶縁膜を形成するに際しては、シランカップリング剤(D)のように、フッ素原子を含有する置換基を持つものを予め酸化シリコン膜表面に塗布しておくことが好ましいことがわかる。

#### 【0067】実験2

ここでは、第2の実施の形態にて示したように、配線パターンを被覆するとく酸化シリコン膜が形成された、微細な凹凸を有するウェハ上に有機絶縁膜を形成した場

【0061】そして、以上のような合計18種類のサンプルウェハについて、以下のようにして酸化シリコン膜と有機絶縁膜との接着性を調べた。

【0062】即ち、各サンプルウェハの有機絶縁膜に対して、カッターナイフを用いて、2mm四方の正方形の傷を100個設けた後、市販のセロファンテープを付着させ、このセロファンテープを剥すことにより、上述の傷部分の有機絶縁膜が酸化シリコン膜から剥離した数をカウントした。

10 【0063】表2に各サンプルウェハについての評価結果を示す。

【0064】

【表2】

合について、有機絶縁膜の接着性の評価を行った。

【0068】具体的には、第2の実施の形態にて示したとおりにして、配線パターン3を被覆する第2の酸化シリコン膜4の表面をN<sub>2</sub>Oガスを用いたプラズマ処理により水酸化し、テフロンAF(デュポン社製、商品名)よりなる有機絶縁膜5を形成し、さらに第3の酸化シリコン膜6を形成することによって、サンプルウェハを30 作製した。これをサンプルウェハ(イ)とする。

【0069】また、テフロンAF(商品名)に代わって、他のフッ素系樹脂: サイトップ(旭ガラス社製、商品名)、FLARE(アライド・シグナル社製、商品名)、フッ化ポリイミドよりなる有機絶縁膜5を500nm厚さに成膜した以外は第2の実施の形態と同様にしてサンプルウェハを作製した。なお、これらのフッ素系樹脂も第2の実施の形態に示したと同様、溶媒に溶解させ、スピンコート法により塗布され、ベーキング、アニールを行うことによって形成されたものであるが、アニール温度が350℃に変更されている。有機絶縁膜5の材料がサイトップ(商品名)であるものをサンプルウェハ(ロ)、有機絶縁膜5の材料がFLARE(商品名)であるものをサンプルウェハ(ハ)、有機絶縁膜5の材料がフッ化ポリイミドであるものをサンプルウェハ(ニ)とする。

【0070】さらに、第2の酸化シリコン膜4の表面を水酸化した後、シランカップリング剤を塗布することなく、ポリパラキシリレンよりなる有機絶縁膜5を成膜した以外は第2の実施の形態と同様にしてサンプルウェハ(ホ)を作製した。ここで、ポリパラキシリレンより



13

なる有機絶縁膜5は、一般的な減圧CVD装置を用い、ジパラキシリレンを200℃にて昇華させ、650℃でキシリレンモノマーに分解し、これを150℃に加熱した状態で供給することによって成膜されたものである。

【0071】また、比較のため、酸化シリコン膜表面を水酸化することなく、また、シランカップリング剤を塗布することなく、有機絶縁膜が形成されてなるサンプルウェハ（ヘ）を作製した。具体的には、図2に示されるように、まず、シリコン基板101上の第1の酸化シリコン膜102の上に形成された配線パターン103を被覆するとく第2の酸化シリコン膜104を形成した。そして、この第2の酸化シリコン膜104表面を水酸化することなく、また、シランカップリング剤を塗布することなく、テフロンAF（商品名）を塗布して有機絶縁膜105を形成し、続いて、第3の酸化シリコン膜106を形成した。なお、有機絶縁膜105の形成方法等は、第2の実施の形態と同様とした。

【0072】そして、各サンプルウェハ（イ）～（ヘ）について、有機絶縁膜5、105にボイドが発生しているか否かを調べた。

【0073】この結果、サンプルウェハ（イ）～（ホ）においては、図1に示されるように、配線パターン3間の狭いトレンチ部でも、有機絶縁膜5にボイドは発生していなかったが、サンプルウェハ（ヘ）においては、図2に示されるように、配線パターン3間のトレンチ部の有機絶縁膜105にボイドが発生していることがわかった。

【0074】これより、サンプルウェハ（イ）～（ホ）においては、第2の酸化シリコン膜4と有機絶縁膜5の材料との接着性が十分であったため、有機絶縁膜5の形成時、溶媒を除去するための加熱によって熱膨張が起こ

14

っても、第2の酸化シリコン膜4から有機絶縁膜5の材料が剥がれずに済んだことがわかる。

【0075】即ち、第2の酸化シリコン膜4の表面を水酸化することによって、または、さらにシランカップリング剤を塗布することによって、第2の酸化シリコン膜4と有機絶縁膜5との接着性を向上させることができることがわかった。

【0076】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明を適用して酸化シリコン膜の表面を水酸化することによって、及び／又は酸化シリコン膜の表面にシランカップリング剤を保持させることによって、該酸化シリコン膜とこの上に形成される有機材料よりなる絶縁膜との接着性が向上する。

【0077】これにより、有機材料膜を構成材料として用いた半導体デバイスの信頼性が向上し、有機材料膜の適用範囲を拡大することができる。

【0078】このため、配線容量が低減可能な層間絶縁膜として、低誘電率の有機材料を用いるに際しても信頼性が大幅に向上する。

【図面の簡単な説明】

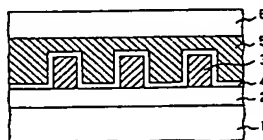
【図1】本発明を適用して、配線パターンを被覆する酸化シリコン膜上に有機絶縁膜が形成されたウェハを示す模式的断面図である。

【図2】従来法によって、配線パターンを被覆する酸化シリコン膜上に有機絶縁膜が形成されたウェハを示す模式的断面図である。

【符号の説明】

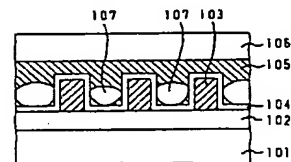
1 シリコン基板、 2 第1の酸化シリコン膜、 3 配線パターン、 4 第2の酸化シリコン膜、 5 有機絶縁膜

【図1】



3: 配線パターン  
4: 第2の酸化シリコン膜  
5: 有機絶縁膜

【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年8月2日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】この化2に示される化合物において、OHにて示される水酸基、ORにて示されるアルコキシ基、Xにて示されるハロゲンは、酸化シリコン膜表面の水酸基（-OH）と反応して、酸化シリコン膜とシランカップリング剤とを結合させる役割を担う。このため、Si原子が有する4つの結合手のうち、少なくとも1つは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲンのいずれかである（即ち、化2中、 $w+x+y \geq 1$  である）ことが好ましい。なお、共通のSi原子に水酸基、アルコキシ基、ハロゲンのうち2種類以上が結合していてもよい。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】このフッ素系樹脂よりなる有機絶縁膜を形成するに際しては、シランカップリング剤としてフッ素原子を含有するものを用いて好適である。即ち、化2中、 $R'$  の少なくとも1つがフッ素原子を含有するものとされて好適である。この場合、 $R'$  が、ハロゲンとしてフッ素原子が導入されたハロゲン化アルキル基であっても、アルケン基やアミノアルキル基、あるいはこれらの誘導体にフッ素原子が導入されたものであってもよい。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】なお、有機絶縁膜を形成するための有機材料としてフッ素系樹脂を用いる場合には、シランカップリング剤としてフッ素原子を含有するものを用いて好適であり、上述した化3における $R'$  の少なくとも1つがフッ素原子を含有するものとされて好適である。具体的には、ポリフロロアルキルトリクロロシラン： $(CF_2)_n(CF_2)_m$ 、ポリフロロアルキルトリメトキシシラン： $(CF_2)_n(CF_2)_m$ 、 $(CH_2)_n$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、ポリフロロアルキルトリヒドロキシシラン： $(CF_2)_n(CF_2)_m$ 、 $(CH_2)_n$ 、 $Si(OH)_3$ 、等が挙げられる。但し、ここで $n$ は2以上の整数であり、 $m$ は0以上の整数である。また、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリクロロシラン、メチル-3, 3, 3-トリフロロプロピルジクロロシラン、ジメトキシメチル-3, 3, 3-トリフロロプロピルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフロロヘキシルメチルジクロロシラン、3-トリフロロアセトキシプロピルトリメトキシシラン等も使用可能である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】なお、高分子化合物（a）はポリサイエンス社製の分子量100000のポリメチルメタクリレートであり、高分子化合物（b）はポリサイエンス社製の分子量25000のポリビニルアルコールであり、高分子化合物（c）はデュポン社製、商品名：テフロンAF1600なるフッ素系樹脂である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**